



移动扫码阅读

邵伟, 叶国杰, 何群彪, 等. 多羟基亚铁耦合臭氧同步去除重金属和有机物——以 Cu(II)-EDTA 去除为例[J]. 能源环境保护, 2025, 39(1): 113-126.

TAI Wei, YE Guojie, HE Qunbiao, et al. Simultaneous Removal of Heavy Metals and Organic Matter by Ferrous Hydroxyl Complex Coupled with Ozone: A Case Study of Cu(II)-EDTA Removal[J]. Energy Environmental Protection, 2025, 39(1): 113-126.

多羟基亚铁耦合臭氧同步去除重金属和有机物 ——以 Cu(II)-EDTA 去除为例

邵伟, 叶国杰, 何群彪, 吴德礼*

(同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 重金属-有机络合物废水因其难以被生物降解, 是工业废水治理的重要难题之一。首次提出采用还原和络合能力更强的多羟基结构态亚铁(FHC)还原破络 Cu(II)-EDTA 以去除铜。利用原位生成的 CuFe_2O_4 、 Cu_2O 等活性金属催化臭氧(O_3)生成 $\cdot\text{OH}$, 促进有机配体的完全矿化, 最终实现重金属和有机配体的同步去除。在优化条件下, 当 FHC 的 $[\text{Fe}^{2+}] : [\text{OH}^-]$ 配比为 1 : 3, 投加量为 2 mmol/L, O_3 剂量为 10 mg/min 时, 可在 60 min 内将 0.2 mmol/L Cu(II)-EDTA 中的铜和有机配体完全去除, 且无残留铁存在。当 $[\text{FHC}(1:3)] : [\text{Cu(II)-EDTA}]$ 高于 5 : 1 时, 可确保铜被完全破络去除, 并且通过提高 FHC 中 $[\text{OH}^-]$ 的比例, 而非增加 FHC 投加量, 可以提高 Cu(II)-EDTA 破络去除的经济性。研究表明, 该工艺不受 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等常见阴离子的影响, 具备良好的抗环境干扰能力。破络后原位生成的 CuFe_2O_4 、 Cu_2O 以及臭氧催化氧化后形成的 Fe_3O_4 均具有磁性, 具备磁力分离的潜力。电子自旋共振(EPR)结果证实了原位生成产物可催化 O_3 产生 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 和 O_2^- 。淬灭实验结果显示, 加入叔丁醇(TBA)后 EDTA 的去除率从 100.0% 降至 57.7%, 间接证明 $\cdot\text{OH}$ 参与了 EDTA 的降解。基于 LC-MS 的分析结果证明, FHC 还原破络 Cu(II)-EDTA 形成乙二胺四乙酸铁(Fe-EDTA), 通入 O_3 后, Fe-EDTA 中的 N—C 键被 $\cdot\text{OH}$ 和 O_3 破坏, 连续脱羧形成三乙酸乙二胺铁(Fe-ED3A)、二乙酸乙二胺铁(Fe-ED2A)、甘氨酸、次氨基三乙酸铁(Fe-NTA)和次氨基三乙酸(NTA)等中间产物, 或进一步通过乙酸基团取代形成亚胺二乙酸铁(Fe-IMDA)和亚胺二乙酸(IMDA), 并最终矿化为 CO_2 和 H_2O 。该技术对于重金属-有机络合物废水治理具有借鉴参考意义。

关键词: 原位催化; 多羟基结构态亚铁; 臭氧催化氧化; 重金属-有机络合物; 同步去除

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 2097-4183(2025)01-0113-14

Simultaneous Removal of Heavy Metals and Organic Matter by Ferrous Hydroxyl Complex Coupled with Ozone: A Case Study of Cu(II)-EDTA Removal

TAI Wei, YE Guojie, HE Qunbiao, WU Deli*

(College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Heavy metal-organic complexes in industrial wastewater pose significant challenges due to their resistance to biological treatment. This study proposes the use of ferrous hydroxyl complex (FHC)

收稿日期: 2024-07-17

修回日期: 2024-09-05

接受日期: 2024-09-11

DOI: 10.20078/j.eep.20240910

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52170091, 42377390)

第一作者: 邵伟(1998—), 男, 河南信阳人, 硕士研究生, 主要研究方向为工业废水处理与资源化技术。E-mail: taiwei@tongji.edu.cn

通讯作者: 吴德礼(1977—), 男, 上海人, 教授, 主要研究方向为污染物转化与高级氧化过程、亚铁矿物驱动的环境修复机制、废水深度处理与资源回收新技术、环境污染控制创新技术工程化应用。E-mail: Wudeli@tongji.edu.cn

to break down copper ethylenediaminetetraacetate (Cu(II)-EDTA) and remove copper, leveraging its strong reduction and complexation capabilities. The process involves *in situ* generation of CuFe_2O_4 and Cu_2O from the reduction of Cu(II)-EDTA by FHC. These active metal species catalyze the production of hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) from ozone (O_3), promoting the further mineralization of organic ligands and achieving synchronous removal of heavy metals and organic ligands. Under optimized conditions, the $[\text{Fe}^{2+}] : [\text{OH}^-]$ ratio of FHC is 1 : 3, with a dosage of 2 mmol/L for FHC and 10 mg/min for O_3 . This allows the complete removal of 0.2 mmol/L Cu(II)-EDTA within 60 minutes, with no residual dissolved iron. A ratio of $[\text{FHC} (1 : 3)] : [\text{Cu(II)-EDTA}]$ exceeding 5 : 1 ensures complete decomplexation and removal of copper. The economic efficiency of Cu(II)-EDTA decomplexation and removal can be enhanced by increasing the proportion of $[\text{OH}^-]$ in FHC rather than increasing the dosage of FHC. The process exhibits strong resistance to common anions such as chloride (Cl^-), nitrate (NO_3^-), and sulfate (SO_4^{2-}), indicating its practical applicability in diverse wastewater. The *in situ* generated CuFe_2O_4 , Cu_2O , and Fe_3O_4 after ozonation are magnetic, offering potential for magnetic separation and further enhancing cost-effectiveness. To validate the mechanism, electron paramagnetic resonance (EPR) analysis was conducted. The results confirmed that the *in situ* generated products can effectively catalyze the production of hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$), singlet oxygen ($^1\text{O}_2$), and superoxide radicals ($\cdot\text{O}_2^-$) from O_3 . Quenching experiments were performed to investigate the role of reactive oxidative species (ROS) in the degradation of EDTA. The results showed that the removal rate of EDTA decreased from 100.0% to 57.7% upon the addition of tert-butanol (TBA), indirectly proving the involvement of $\cdot\text{OH}$ in the degradation of EDTA. Liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS) analysis provided insights into the reaction pathways. The decomplexation of Cu(II)-EDTA by FHC forms iron ethylenediaminetetraacetate (Fe-EDTA), and subsequent ozonation leads to the disruption of the N—C bonds in Fe-EDTA by $\cdot\text{OH}$ and O_3 , generating intermediate products such as iron ethylenediaminetriacetate (Fe-ED3A), iron ethylenediaminediacetate (Fe-ED2A), glycine, Fe-nitritotriacetate (Fe-NTA), and nitritotriacetic acid (NTA). Further reactions may involve the substitution of acetyl groups to form Fe-iminodiacetate (Fe-IMDA) and iminodiacetic acid (IMDA), ultimately mineralizing to CO_2 and H_2O . In conclusion, this innovative technique provides a promising prospect for the treatment of heavy metal-organic complex wastewater, crucial for environmental protection and industrial sustainability.

Keywords: *In situ* catalysis; Ferrous hydroxyl complex; Ozone catalytic oxidation; Heavy metal-organic complexes; Simultaneous removal

0 引 言

工业废水治理是我国当前水污染控制的重点和难点,特别是含有金属-有机物等难降解、高毒性的复合污染物的重点行业废水^[1],比如电镀废水、印制线路板废水。这些行业中电镀铜工序、蚀刻工序,以及前期预处理工序均为产污环节,产生的污染物不仅有重金属 Cu^{2+} ,还有乙二胺四乙酸(EDTA)、酒石酸钾钠和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等络合剂,其中代表性污染物是 Cu(II)-EDTA。随着排放标准和回用要求的提高,难降解工业废水污染治理已成为许多行业发展的重要瓶颈。特别是当废水

有机物含有络合基团时,游离态金属被稳定络合,不能利用化学沉淀、吸附、膜分离、离子交换等传统方法有效处理,导致处理难度进一步增大^[2]。近年来,高级氧化工艺(AOPs)包括 Fenton 氧化、臭氧氧化、光化学氧化、电化学氧化、非热放电等离子体氧化和过硫酸盐氧化,被广泛应用于金属络合物的处理。然而,这些高级氧化工艺都存在一定的技术瓶颈。比如,金属络合物的破络效率和程度依赖于活性氧化物种(如羟基自由基 $\cdot\text{OH}$)的生产速率,追求高效率意味着需要投入大量的化学试剂或能量,而且为了处理游离的金属离子,破络后还需要进一步处理(如碱性沉淀法)^[3]。

金属-有机络合物废水中的络合剂一般可以根据络合基团分为氨基络合剂、羧基络合剂和氨羧络合剂。由于拥有孤对电子,氨羧络合剂中的氨基氮原子和羧基氧原子是络合反应的电子对给予体,当其与废水中的金属离子络合后,氨羧络合剂容易与游离金属离子配位形成十分稳定的络合物,使金属和有机物稳定存在,所以含有氨羧络合剂的废水是最有代表性、最难处理的金属有机络合废水^[4]。研究适用于金属-氨羧络合物废水特征的高效破络转化,实现金属和有机物同步去除,该技术对于推动环境污染治理和行业绿色发展具有重要意义。

化学还原破络是一种处理重金属络合物废水的重要方法。尽管溶解态 Fe^{2+} 具有一定的还原能力,但还原性能较弱,通过调节 pH 形成结构态亚铁络合物后,可明显增强其还原性能。多羟基结构态亚铁(Ferrous Hydroxyl Complex, FHC)是指通过调控反应条件使 Fe^{2+} 形成如聚合羟基铁、绿锈 ($[\text{Fe}_{(6-x)}^{\text{II}} \text{Fe}_x^{\text{III}} (\text{OH})_{12}]^{x+} [(\text{A})_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}]^{x-}$)、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\text{FeO}\equiv\text{FeOH}^0$ 以及 FeOH^+ 等亚铁配位化合物^[5-6]。含有大量—OH 配体(σ -给电子配体)的 FHC 由于铁物种表面电子云密度增大,使局域结构与配位环境诱导的反应活性显著提升^[7],可以有效地将 Cu(II)-EDTA、Cu(II)-NTA 等不同络合物中的铜离子还原为 Cu_2O 、Cu(0) 等物种,通过独特的还原破络机制实现络合态金属的快速去除,克服氧化破络的极限^[8]。此外,实际工业废水的成分基质较为复杂,存在大量离子(Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 等)以及多种有机质等,这些共存物质往往会淬灭无选择性的·OH 等强氧化性物种,进一步影响金属络合物的氧化破络。由于还原破络反应途径具有高选择性,其可以更大程度上屏蔽这些共存杂质的干扰,为实际工业废水重金属氨羧络合物的定向高效去除提供可能。

还原破络途径可以有效去除络合态金属,但不能去除氨羧络合剂等有机配体。 O_3 作为一种含有缺电子离域 π 键的氧化剂,容易攻击电子云密度高的官能团,而氨羧络合剂中的络合基团通常具有较高的电子云密度,这使得臭氧氧化技术成为适用于处理有机络合物废水的重要技术。然而臭氧氧化能力有限,通常需要使用过渡金属氧化物作为臭氧催化剂,用于分解臭氧产生强氧化性的·OH,以促进有机物的矿化。对 FHC 还原破络产物的初步分析发现,重金属络合物被还原后会

生成多价态的金属(氢)氧化物,具备原位臭氧催化剂的潜力。

因此,本研究提出将 FHC 还原转化重金属氨羧络合物与臭氧氧化分步耦合,充分利用还原破络后原位形成的活性组分,将其作为催化剂促进 O_3 氧化氨羧络合剂,从而实现重金属与有机物的同步去除。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验试剂均购自阿拉丁有限公司,包括七水合硫酸亚铁、氢氧化钠、五水合硫酸铜、乙二胺四乙酸四钠盐水合物、硝酸钠、氯化钠、磷酸氢二钠、硫酸铁、甲酸钠、甲酸、四丁基溴化铵、硫代硫酸钠、甲醇、乙腈、叔丁醇、硝酸,所有化学品都是分析纯,使用时无需进一步纯化。所有实验均采用电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 的去离子水。

1.2 FHC 的制备

FHC 作为一种含铁矿物^[9],由硫酸亚铁和氢氧化钠溶液配置,现用现配。称取一定量的七水合硫酸亚铁,溶于一定量的去氧超纯水中,搅拌溶解,根据对应的 $[\text{Fe}^{2+}] : [\text{OH}^-]$ 摩尔比例加入一定量的氢氧化钠溶液,搅拌均匀,由此得到 FHC 母液^[8,10]。所有的制备工作都在氮气气氛下完成以避免氧化。

1.3 含 Cu(II)-EDTA 废水的制备与处理

Cu(II)-EDTA 母液由乙二胺四乙酸四钠盐水合物和五水合硫酸铜根据摩尔比 1 : 1 配置而成。根据预先设计的 FHC/Cu(II)-EDTA 的摩尔比,计算其相应的 FHC 投加量(以 $[\text{Fe}(\text{II})]$ 计)。 O_3 由臭氧发生器产生。Cu(II)-EDTA 的去除实验在室温下于 250 mL 柱形瓶中进行。在 FHC 处理 Cu(II)-EDTA 性能研究实验中,取一定量的 FHC 投加至一定浓度的 Cu(II)-EDTA 溶液中,在氮气气氛下搅拌反应;在 FHC 与 O_3 协同处理 Cu(II)-EDTA 性能研究实验中,在上述反应一段时间后,通入一定浓度的 O_3 开始催化反应。通过改变 O_3 浓度、Cu(II)-EDTA 浓度、共存离子浓度等实验参数探究影响因素对 FHC 耦合 O_3 处理 Cu(II)-EDTA 的影响。实验过程中定时收集水样,通过 $0.22 \mu\text{m}$ 尼龙过滤膜过滤,然后用稀释的硫代硫酸钠溶液立即淬灭残余的 O_3 以便进行后续分析。所有的测试至少进行 2 次平行实验。

1.4 分析方法和表征

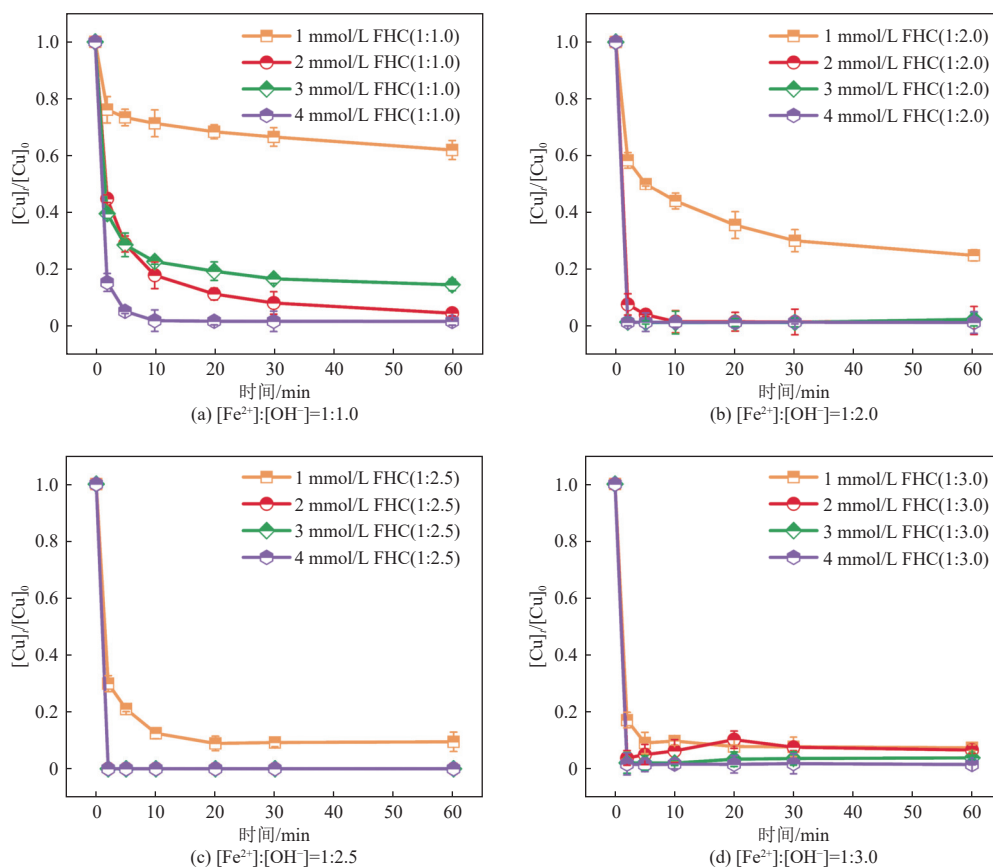
总铜、总铁浓度由电感耦合等离子体光谱仪 (ICP-OES, Agilent 5800, 美国) 检测。总有机碳由 TOC 分析仪 (TOC-L, 日本) 测定。紫外可见分光光度计 (TU1810, 北京) 用于重金属络合物的光谱扫描。采用配备紫外可见检测器的高效液相色谱仪 (HPLC, Agilent 1260, 美国) 检测 Fe(III)-EDTA 浓度, 以 92% 0.02 mol/L 甲酸缓冲液 (含 5 mmol/L 甲酸钠和 15 mmol/L 甲酸) 和 8% 乙腈 (含 1 mmol/L 四丁基溴化铵) 为流动相 (pH=3.3), 流速 1 mL/min, 检测波长 258 nm^[11]。使用液相色谱-质谱法 (LC-MS, Ultimate 3000 UHPLC-Q Exactive, 美国) 测定 Cu(II)-EDTA 降解过程中产生的中间体浓度^[12]。以 5,5-二甲基-1-吡咯烷-n-氧化物 (DMPO) 和 2,2,6,6-四甲基哌啶 (TEMP) 为自旋捕获剂, 采用电子顺磁共振 (EPR, EMXplus, 德国) 测定·OH、单线态氧(¹O₂)、超氧自由基(·O₂⁻)含量^[13-14]。过滤后的固体产物用无氧超纯水冲洗, 随后立即离心, 冷冻干燥。采用场发射扫描电镜 (SEM, ZEISS Gemini 300,

德国) 观察固体产物的形貌。采用配备 Cu 靶辐射源 (40 kV, 40 mA) 的 X 射线粉末衍射仪 (XRD, D8 Advance, 德国) 采集固体产物的 XRD 谱图。利用配备铝靶的 X 射线光电子能谱仪 (XPS, Escalab 250Xi, 美国) 分析固体产物表面的相关价态。pH 由 pH 计 (HQ30d, 美国) 检测。

2 结果与讨论

2.1 FHC 还原破络 Cu(II)-EDTA 的性能研究

探究 FHC 不同羟基配比及投加量对 Cu(II)-EDTA 破络的影响, 结果如图 1 所示。结果显示, 增加 [Fe²⁺]:[OH⁻] 中 [OH⁻] 的比例或提高 FHC 投加量均有助于 Cu(II)-EDTA 的破络, 可在 3~10 min 内完全去除 Cu(II)-EDTA 模拟废水中的铜。这归因于低 pH 条件下不易形成 FHC, 而高 pH 条件下, 更容易形成氧化还原电位更低的多羟基亚铁形态, 提高对 Cu(II) 的还原能力。从技术经济性方面考虑, 建议优先通过提高 FHC 中 [OH⁻] 的比例来确保 Cu(II)-EDTA 的破络效果。



注: [Cu]₀ 为反应初始铜浓度, [Cu]_t 为反应 t 时的铜浓度; 反应条件: [Cu(II)-EDTA]=0.2 mmol/L, 溶液初始 pH 为 3.62。

图 1 FHC 的羟基配比和投加量对 Cu(II)-EDTA 还原破络的总铜去除效果

Fig. 1 Total copper removal efficiency by FHC with different hydroxyl ratios and dosages for Cu(II)-EDTA reduction and complexation breakdown

此外,还原破络过程中总铁浓度的变化如图 2 所示,FHC 投加后残余总铁浓度在 5 min 内快速达到平衡,证明了 FHC 破络的高效性。在低配比条件($[\text{Fe}^{2+}]:[\text{OH}^-]=1:1.0$)下,随着 FHC 投加量增加,由于总铁投加量增加,溶液中残余铁的平衡浓度不断提高(30 mg/L→110 mg/L)。随着 FHC 中 $[\text{OH}^-]$ 比例逐渐提高,在相同投加量下,总

铁投加量不断减少,因此残余铁浓度不断下降。然而在高配比条件($[\text{Fe}^{2+}]:[\text{OH}^-]=1:3.0$)下,随着 FHC 投加量提高,残余铁浓度反而不断下降,可能归因于高 pH 条件下过量的 FHC 发生混凝沉淀。因此,后续的探究采用投加量为 1 mmol/L 或 2 mmol/L、 $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{OH}^-]$ 配比为 1:3.0 的 FHC 作为最佳条件。

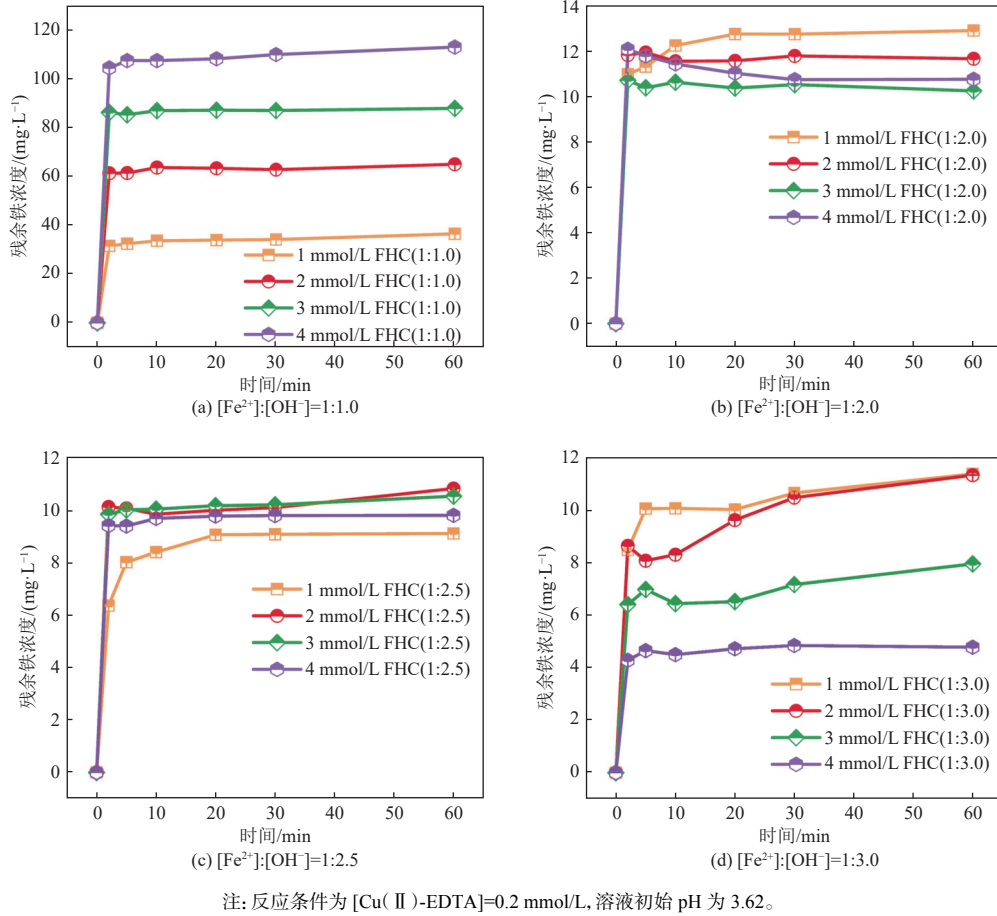


图 2 FHC 的羟基配比和投加量对 Cu(II)-EDTA 还原破络的总铁去除效果

Fig. 2 Total iron removal efficiency by FHC with different hydroxyl ratios and dosages for Cu(II)-EDTA reduction and complexation breakdown

2.2 FHC 与 O₃ 协同处理 Cu(II)-EDTA

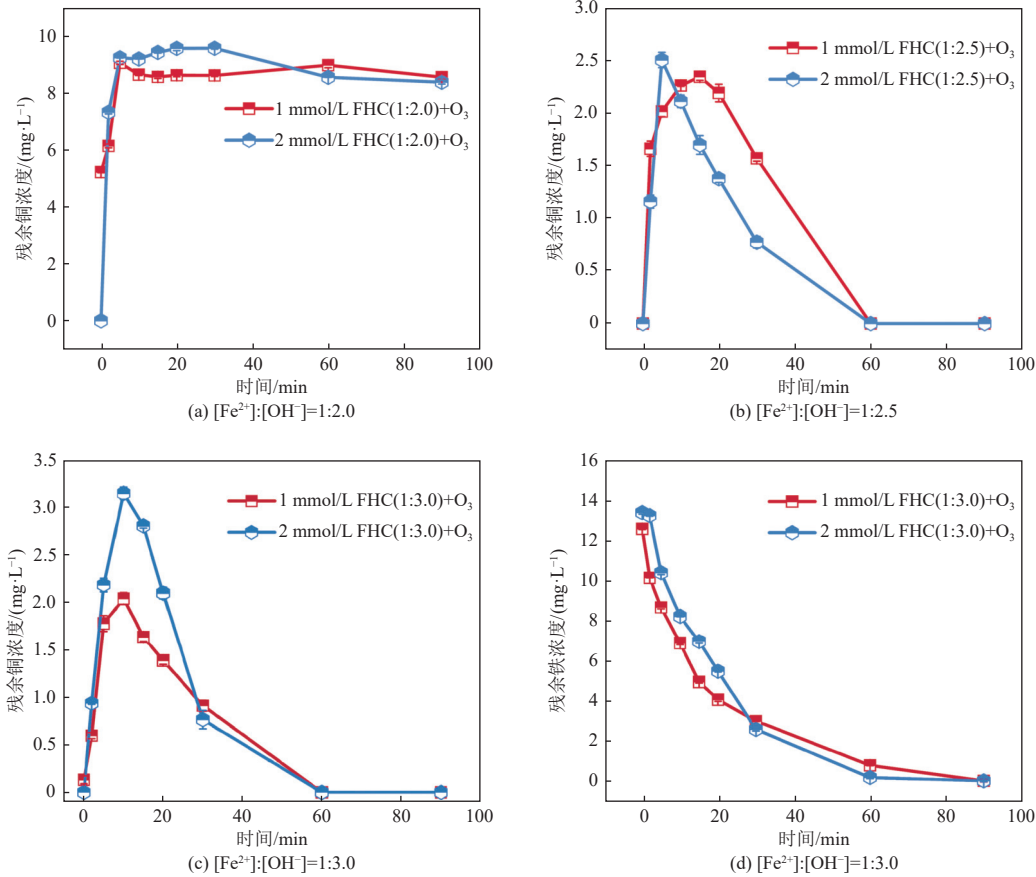
2.2.1 不同羟基配比 FHC 与 O₃ 协同处理 Cu(II)-EDTA 效果

不同羟基配比和投加量的 FHC 破络 Cu(II)-EDTA 所得产物的物质组成、金属价态比例均有所不同,这将决定原位生成的金属(氢)氧化物催化 O₃ 的能力。图 3 为不同配比和投加量的 FHC 破络 Cu(II)-EDTA 后,利用原位生成的产物作为催化剂催化 O₃ 氧化残余金属离子的结果。结果表明,向 $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{OH}^-]$ 配比为 1:2.0 的 FHC 破络

Cu(II)-EDTA 后的产物加入 O₃,产物中的铜快速溶出,但铜释放后并未沉淀去除,说明其重新络合生成 Cu(II)-EDTA,进一步说明残余有机物 EDTA 并未得到有效降解。由于 FHC 具有较强的还原性,可以维持体系的低氧化还原电位,有利于 Cu(II)的还原,当通入 O₃ 后,提高反应体系的整体氧化还原电位,对已经去除的铜的迁移转化具有重要的影响。INOUE 等^[15]研究发现,绿锈(GR)在低氧化还原电位条件下,可以将 Cu(II)还原为 Cu(0),但是当向体系中通入氧气时,由于体

系氧化还原电位的升高,被氧化的 Fe(III)会将 Cu(0)氧化,使得已经去除的铜被重新释放。然而 $[Fe^{2+}]:[OH^-]$ 配比为 1:2.5 和 1:3.0 的 FHC,不论投加 1 mmol/L 还是 2 mmol/L,其均可与 O_3

耦合完全去除残余铜。EDTA 被原位产物充分降解,氧化所释放的铜离子由于缺乏 EDTA 的络合作用以游离态存在,在碱性环境下快速沉淀,因此残余铜浓度呈现快速提升而后缓慢下降的趋势。



注:反应条件为 $[Cu(II)-EDTA]=0.2$ mmol/L,溶液初始 pH 为 3.62, O_3 投加量 20 mg/L, O_3 流速 0.5 L/min。

图 3 FHC 的羟基配比和投加量对 FHC 与 O_3 协同去除 Cu(II)-EDTA 的总铜和总铁去除效果
Fig. 3 Total copper removal efficiency and total iron removal efficiency by FHC and ozone with different hydroxyl ratios and dosages for Cu(II)-EDTA

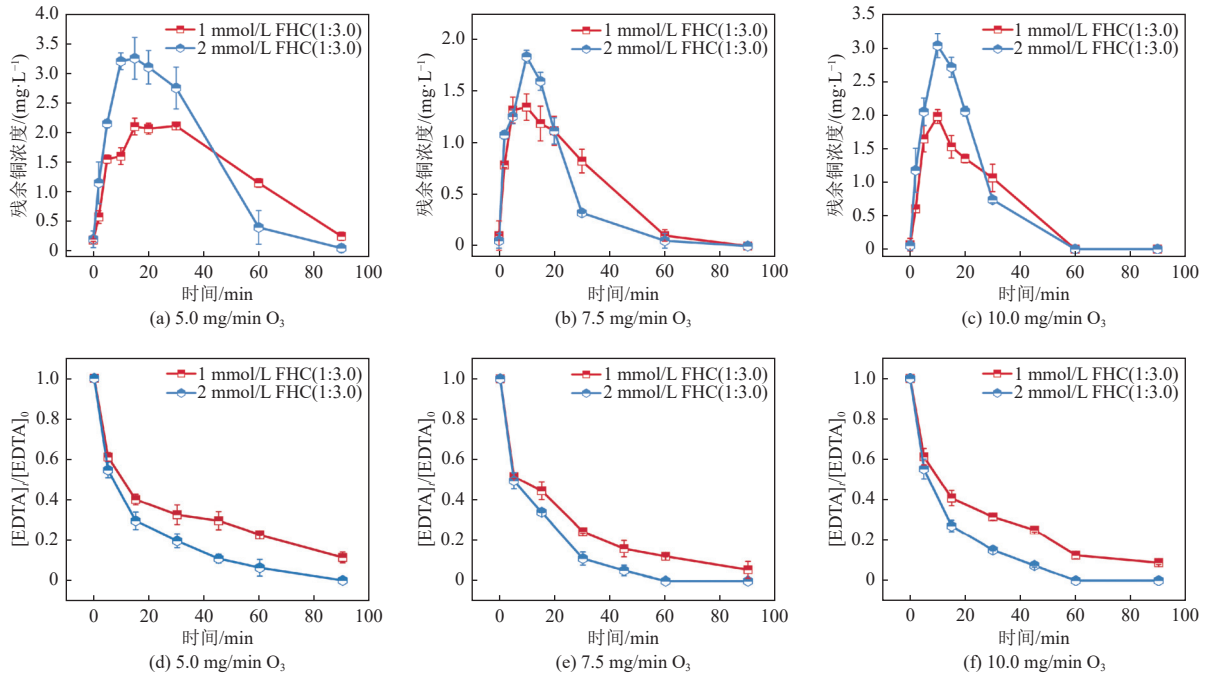
2.2.2 FHC 与 O_3 协同处理 Cu(II)-EDTA 效果影响因素研究

除了 FHC 的投加条件外, O_3 浓度、Cu(II)-EDTA 浓度、共存离子等因素均会影响 Cu(II)-EDTA 处理结果。因此,需要进一步探究这些因子的影响机制。

不同 O_3 浓度对 Cu(II)-EDTA 处理的影响如图 4 所示。在相同 FHC 投加条件下,随着 O_3 投加量提高,有机物 EDTA 的去除速率总体加快,归因于 O_3 浓度增加有利于生成更多的 $\cdot OH$,进而促进 EDTA 的降解。当投加 2 mmol/L FHC(1:3.0), O_3 浓度为 7.5 mg/min、10.0 mg/min 时,均可在 60 min 内完全去除 EDTA。此外, O_3 投加量会影

响反应过程中铜离子的最大释放浓度,整体上加快了铜离子的去除速度。

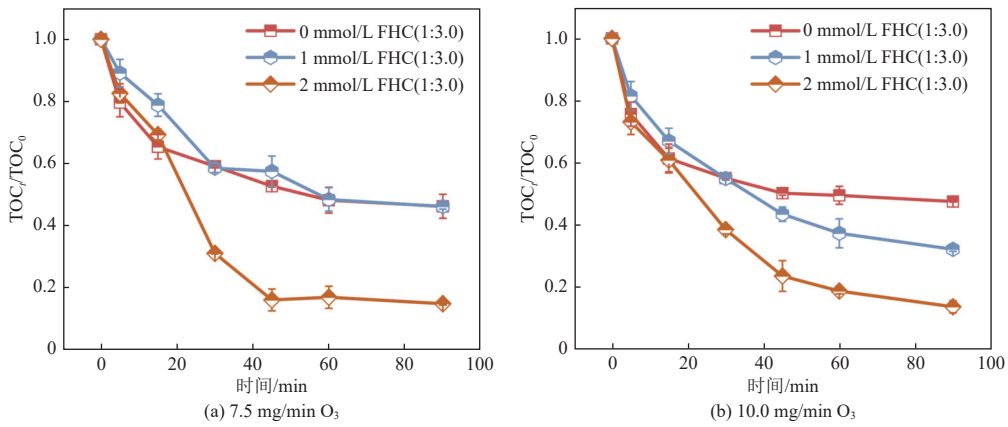
矿化率是衡量有机物去除情况的重要指标之一,在优化条件下 Cu(II)-EDTA 的总有机碳(TOC)去除率如图 5 所示。当 O_3 投加量为 7.5 mg/min,反应时间为 90 min 时,未投加 FHC、投加 1 mmol/L 和 2 mmol/L FHC(1:3.0)的 TOC 去除率分别为 53.6%、53.7%、85.0%,而 O_3 浓度为 10.0 mg/min,反应时间为 90 min 时,其 TOC 去除率分别为 52.6%、68.0%、86.6%,后二者分别增加了 14.3%和 1.6%。进一步印证了 O_3 增加有利于 $\cdot OH$ 生成,进而促进 EDTA 的降解及矿化。此外,提高 FHC 投加量有利于生成更多的活性产物,从而提



注: 反应条件为 [Cu(II)-EDTA]=0.2 mmol/L, 溶液初始 pH 为 3.62。

图 4 O₃ 浓度对 FHC 与 O₃ 协同去除 Cu(II)-EDTA 的残余铜离子浓度和总 EDTA 去除率影响

Fig. 4 Effect of ozone dosages on residual copper ion concentration and total EDTA removal by FHC and ozone



注: 反应条件为 [Cu(II)-EDTA]=0.2 mmol/L, 溶液初始 pH 为 3.62。

图 5 O₃ 浓度对 FHC 与 O₃ 协同去除 Cu(II)-EDTA 的 TOC 去除率影响

Fig. 5 Effect of ozone dosages on TOC removal by FHC and ozone

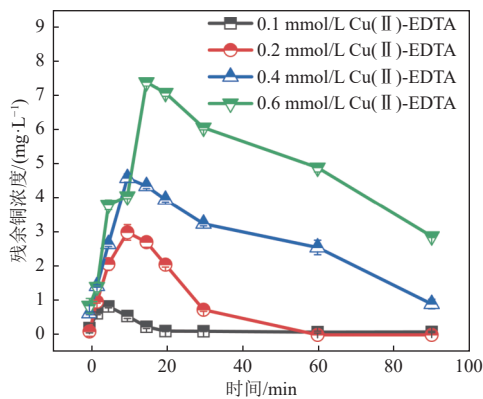
高 EDTA 的矿化率。综上, FHC 破络 Cu(II)-EDTA 原位生成活性催化剂催化 O₃ 同步降解有机物, 可以实现重金属和有机物的同步去除。

为进一步探究该技术的处理边界, 研究了在特定 FHC 和 O₃ 投加条件下, 不同 Cu(II)-EDTA 初始浓度对系统的冲击干扰, 结果如图 6 所示。当 Cu(II)-EDTA 初始浓度为 0.2 mmol/L 时, 仍可完全去除总铜, 但所需的时间也有所延长。随着其初始浓度进一步增大, 最终的铜去除效率明显下降。由此可见, 当 FHC 和 Cu(II)-EDTA 的摩

尔比小于 5 : 1 时, 过量的 Cu(II)-EDTA 超出了 FHC 的还原能力^[16], 而后续的 O₃ 催化氧化无法完全去除过量的 EDTA, 导致铜残留, 与之前的研究结论相符^[8]。

废水中常见的共存阴离子对系统的影响如图 7 所示。当存在 SO₄²⁻、Cl⁻ 或 NO₃⁻ 时, 通入 O₃ 后, 残余铜浓度依旧保持先上升后下降的趋势, 最终对金属去除的影响不大, 铁和铜仍可完全去除。

由图 7 可知, HPO₄²⁻ 体系显著抑制了金属离子的去除, 反应至 30 min 后, 残留铜和铁



注: 反应条件: FHC 羟基配比为 1 : 3.0, FHC 投加量为 2 mmol/L, 溶液初始 pH 为 3.62, O₃ 浓度为 20 mg/L, O₃ 流速 0.5 L/min。

图 6 Cu(II)-EDTA 初始浓度对 FHC 与 O₃ 协同去除 Cu(II)-EDTA 的残余铜离子浓度影响

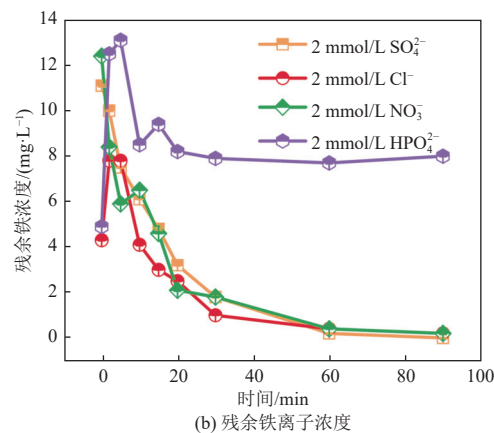
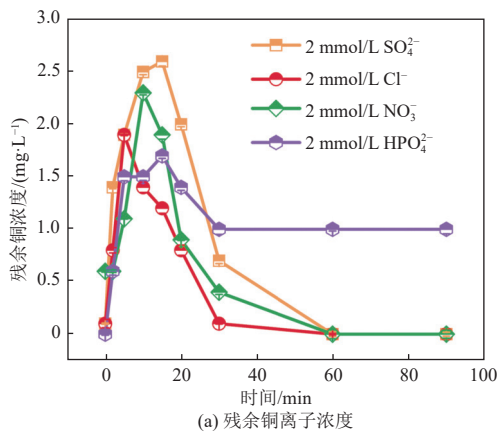
Fig. 6 Effect of initial concentration of Cu(II)-EDTA on residual copper ion concentration by FHC and ozone

维持在 1.0 mg/L 和 8.0 mg/L 左右, 归因于该阴离子可以与铜和铁形成稳定的配位络合物, 如 Cu₃(PO₄)₂、FePO₄ 等, 改变了 FHC 的结构, 从而大

大降低了其还原性能, 使得原位生成的催化剂大大减少, 不能很好地催化 O₃ 氧化, 而且 O₃ 催化氧化无法去除无机配体, 最终导致铜铁残留。

2.2.3 FHC 与 O₃ 协同去除 Cu(II)-EDTA 的溶液 pH 变化

O₃ 催化过程中的 pH 变化可以反映不同的反应阶段, 结果如图 8 所示。当把 1 mmol/L 和 2 mmol/L FHC(1 : 3.0)加至 Cu(II)-EDTA 充分反应后, 溶液 pH 从初始的 3.62 分别上升至 9.02 和 11.12。通入 O₃ 后, pH 在 20 min 内快速下降, 此阶段主要发生 EDTA 降解产生小分子酸以及铁铜的释放、重新沉淀等反应。随后在 20~60 min 内, pH 缓慢下降, 此时 EDTA 降解速率减缓, 导致产酸速率变慢, 并且残留铜铁浓度不断下降, 导致耗碱速率变慢。最后, 在 60~90 min 内, 随着小分子酸不断完全矿化, 溶液 pH 从分别从 7.38 和 8.47 回升至 7.88 和 8.73。总体而言, 这与图 3(d)、图 4(c)(f) 所呈现的残余铁、铜和 EDTA 的去除规律相一致。



注: 反应条件: FHC 羟基配比为 1 : 3.0, FHC 投加量为 2 mmol/L, [Cu(II)-EDTA]=0.2 mmol/L, 溶液初始 pH 为 3.62, O₃ 浓度为 20 mg/L, O₃ 流速 0.5 L/min。

图 7 共存阴离子对 FHC 与 O₃ 协同去除 Cu(II)-EDTA 的残余铜离子和残余铁离子浓度的影响

Fig. 7 Effect of coexisting anions on residual copper and residual iron concentrations by FHC and ozone

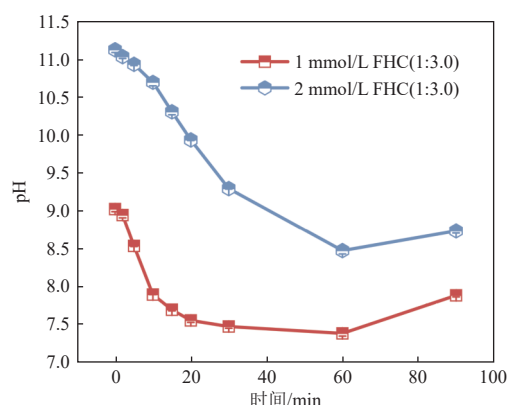
2.3 原位活性产物表征与分析

从上述研究结果可以发现, 在加入 FHC 充分破络 Cu(II)-EDTA 后, 通过 ICP-OES 几乎无法检测溶液中的铜, 由此推断铜转移到破络后的原位产物即反应后的沉淀之中, 因此对原位沉淀产物的分析例如产物中铜的价态、物相组成及其微观形貌等有助于深入探究 FHC 协同 O₃ 去除 Cu(II)-EDTA 的机理。本节所述的反应产物的反应条件均为 FHC 羟基配比为 1 : 3.0, FHC 投加量为 10

mmol/L, [Cu(II)-EDTA]=1 mmol/L, 溶液初始 pH 为 3.62, O₃ 浓度为 20 mg/L, O₃ 流速 0.5 L/min, 反应时间为 90 min(不同反应条件会补充说明)。

2.3.1 产物的形貌分析

通过 SEM 分析产物的表面形貌, 结果如图 9 所示。通过对比 O₃ 反应前后的产物 SEM 图, 可以发现二者微观形貌存在显著差异。O₃ 反应前的产物, 即 FHC 破络后的产物, 其微观形貌为大量的堆积球状团簇结构; 反应后的产物形貌呈现松



注: 反应条件: FHC 羟基配比为 1 : 3.0, [Cu(II)-EDTA]=0.2 mmol/L, 溶液初始 pH 为 3.62, O₃ 浓度为 20 mg/L, O₃ 流速 0.5 L/min。

图 8 FHC 与 O₃ 协同去除 Cu(II)-EDTA 的溶液 pH 变化
Fig. 8 Variations in solution pH for synergistic removal of Cu(II)-EDTA by FHC and ozone

散片状结构。LONG 等^[17]通过光化学方法成功合成球形粒径约为 100 nm 的 Cu₂O 纳米颗粒。MAITHREEPALA 等^[18]用 XPS 和 X 射线吸收精细结构光谱分析 GR(SO₄²⁻)和 GR(Cl⁻)与 Cu(II)反应的产物时发现,产物中的铜为球形且其粒径约为 20 nm,而且产物中的铁产物晶相均为针铁矿结构,但其形貌与本研究的产物形貌相差较大。

因此,猜测破络后的原位产物主要为 Cu(0)、Cu₂O 或 CuFe₂O₄ 的纳米级颗粒物,而 O₃ 反应后,可能变成了片状的铁铜混合氧化物。

进一步采用 EDS 分析原位产物表面的元素分布,结果如图 10 所示。FHC 破络后的原位产物表面以铜元素信号为主,而 O₃ 反应后表面的铁元素信号显著增强,这归因于 FHC 破络后铁主要以 Fe-EDTA 形式存在,而经过 O₃ 氧化后,有机配体 EDTA 被降解,铁释放后沉淀进入了产物相,印证了 O₃ 反应后可能生成铁铜混合氧化物的推测。

2.3.2 产物的物相分析

通过 XRD 进一步确定 O₃ 反应前后产物的主要晶相结构,结果如图 11 所示。FHC 破络 Cu(II)-EDTA 后的产物主要为 CuFe₂O₄, 并且衍射峰明显,说明具有很好的晶型。此外,不同的 FHC 的配比以及投加量所得到的原位产物及其 O₃ 氧化后的产物在物相组成上的差别不明显,仅在个别晶面的结晶性上有所差别。O₃ 反应后的产物物相组成由尖晶石结构的 CuFe₂O₄ 变为反尖晶石结构的 Fe₃O₄, 印证了 EDS 结果中 Fe 元素的增强。由于铜相对于铁的含量过低(1/5 或 1/10), 因此并未检测到铜有关的晶相结构,但是其必然存在于最

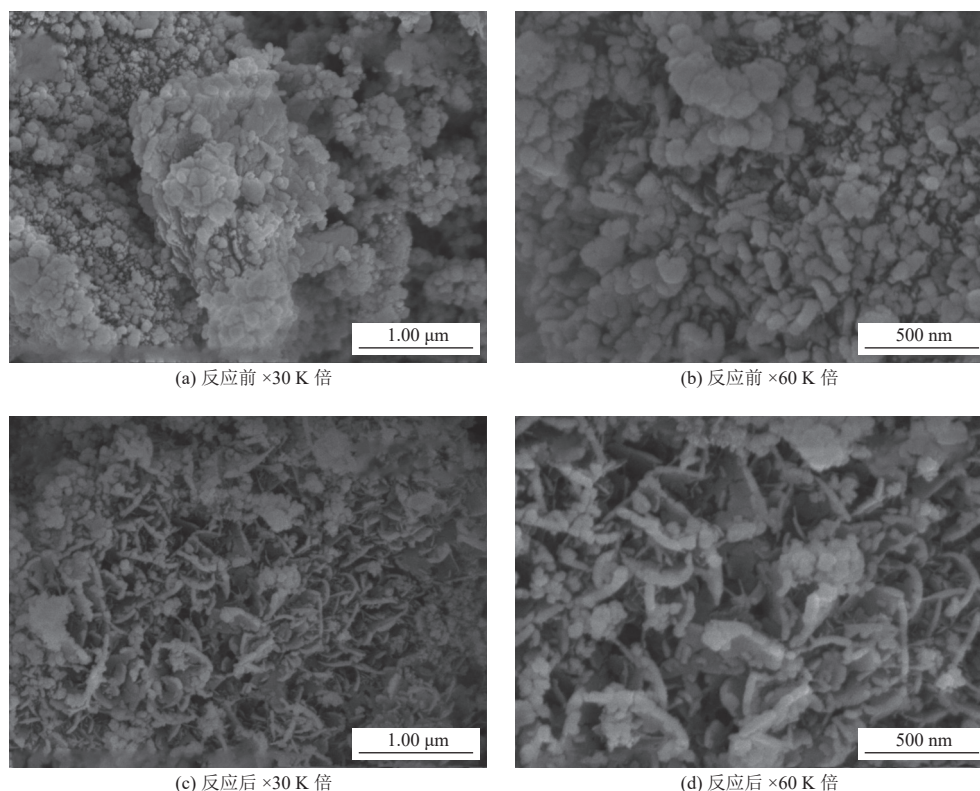


图 9 FHC 与 O₃ 协同去除 Cu(II)-EDTA 反应前后产物的 SEM 图

Fig. 9 SEM images of the products before and after the reaction of FHC and ozone synergistic removal of Cu(II)-EDTA

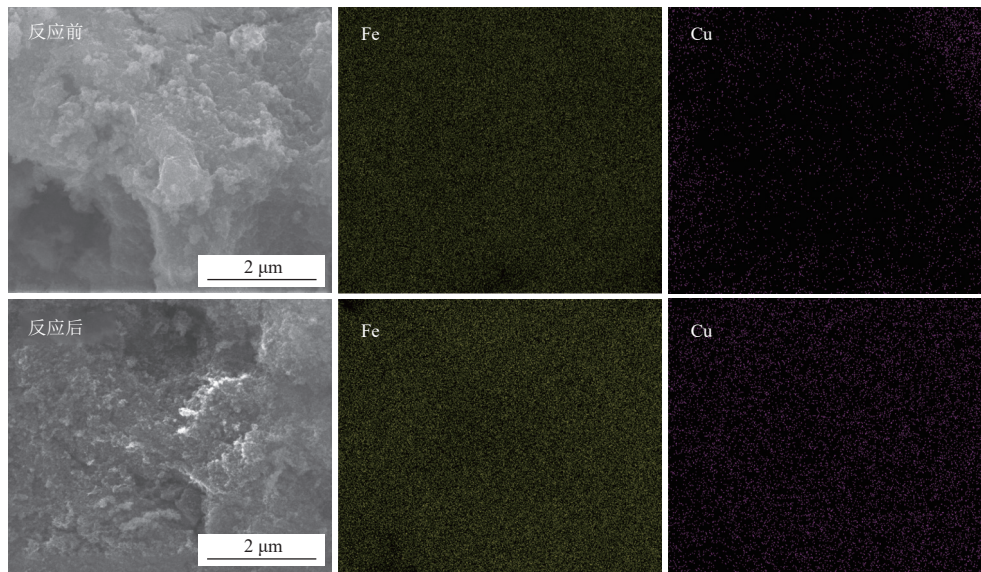


图 10 FHC 与 O₃ 协同去除 Cu(II)-EDTA 反应前后产物的 EDS 图

Fig. 10 EDS images of the products before and after the reaction of FHC and ozone synergistic removal of Cu(II)-EDTA

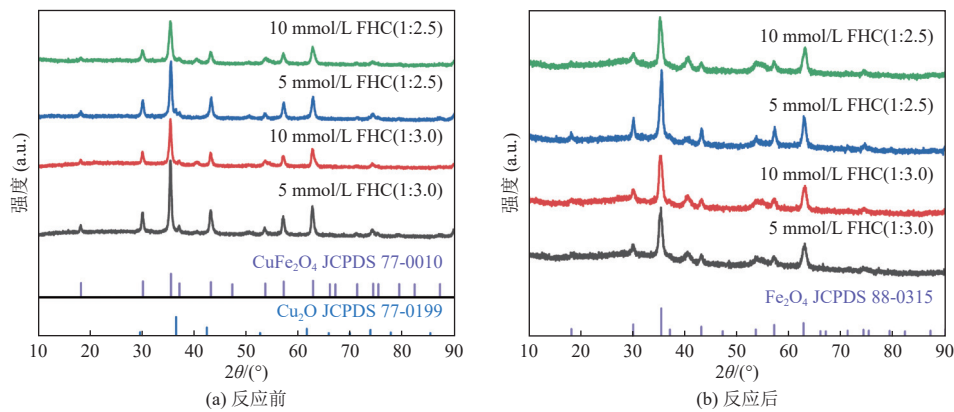


图 11 FHC 与 O₃ 协同去除 Cu(II)-EDTA 反应前后产物的 XRD 图

Fig. 11 XRD images of the products before and after the reaction of FHC and ozone synergistic removal of Cu(II)-EDTA

终产物中。此外,沉淀产物的自然沉降性能优异,反应后溶液迅速澄清,而且沉淀产物具有磁性,便于后续分离回收,具备良好的工程应用前景。

2.3.3 产物的价态分析

采用 XPS 分析 O₃ 氧化前后产物的价态变化,结果如图 12 所示。原位破络生成的产物(CuFe₂O₄ 和 Cu₂O)中,位于 711.2 eV 处的峰对应于 CuFe₂O₄ 中 Fe(III) 2p_{3/2}。此外,少量的 Fe(II) 对应于 FHC 中未与 Cu(II)-EDTA 反应的 Fe(II)^[19]。由 Cu 2p 结果可知,Cu 2p_{3/2} 结合能范围较宽,这主要归因于破络产物中的铜具有多种价态和形态。其中,结合能位于 932 eV 附近的峰对应 Cu₂O 中的 Cu(I),而位于 934.5 eV 处的峰对应于 CuFe₂O₄ 的 Cu(II)^[20]。经过 O₃ 氧化后,XPS 结果表明 Fe(II) 和 Cu(I) 含量显著减少,Fe(III) 和 Cu(II)

比例明显增加,归因于 FHC 中未与 Cu(II)-EDTA 反应的 Fe(II) 以及 Cu₂O 中的 Cu(I) 催化 O₃ 后转化为 Fe₃O₄ 和 CuO^[21]。

2.4 催化及降解机制

FHC 破络 Cu(II)-EDTA 原位生成的活性产物(CuFe₂O₄、Cu₂O 等)可以作为 O₃ 的催化剂以促进·OH 产生,进而降解有机物。为了验证该过程,采用 EPR 和淬灭实验分析活性自由基的存在及其在 EDTA 降解中的作用,并且通过 LC-MS 测定 O₃ 氧化过程中的中间产物,进而解析降解路径。本节所述的反应产物的反应条件均为 FHC 羟基配比为 1:3.0, FHC 投加量为 2 mmol/L, [Cu(II)-EDTA]=0.2 mmol/L, 溶液初始 pH 为 3.62, O₃ 臭氧浓度为 20 mg/L, O₃ 臭氧流速 0.5 L/min(不同反应条件会补充说明)。

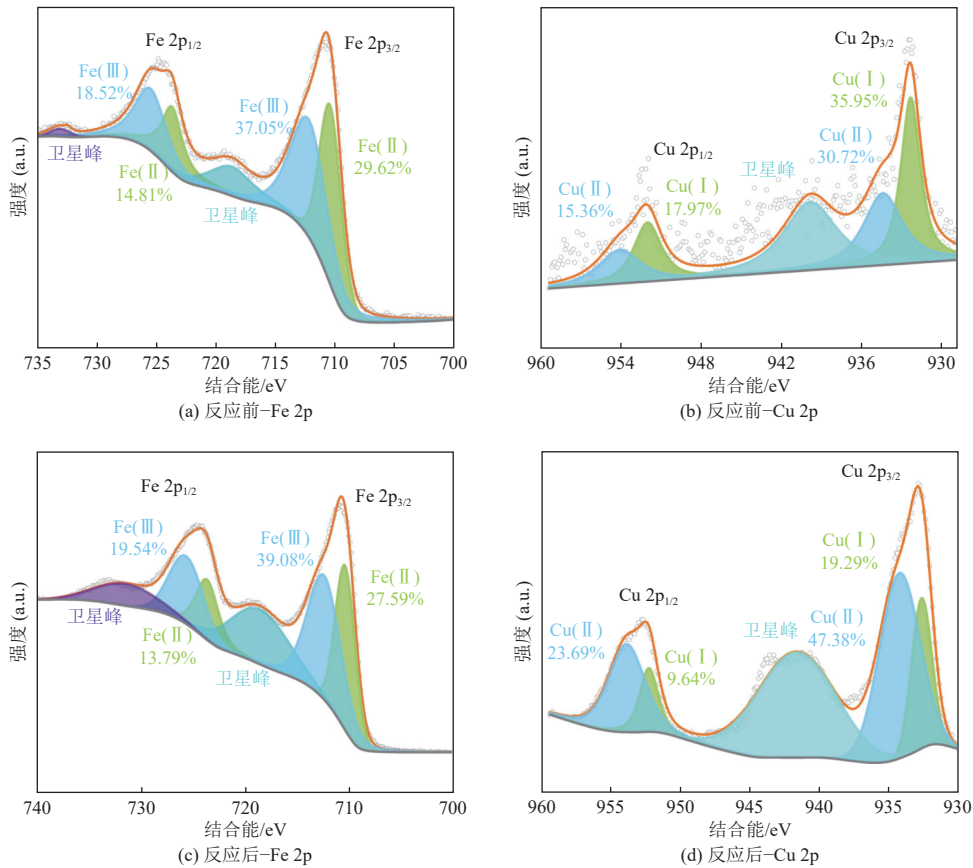


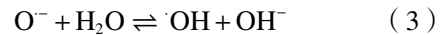
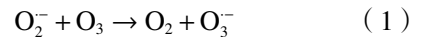
图 12 FHC 与 O₃ 协同去除 Cu(II)-EDTA 反应前后冷冻干燥产物的 Fe 2p、Cu 2p

Fig. 12 Fe 2p and Cu 2p of freeze-dried products before and after the synergistic removal of Cu(II)-EDTA by FHC and ozone

2.4.1 EPR 实验

EPR 定性分析原位催化 O₃ 过程中所产生的活性自由基, 结果如图 13 所示。在通入 O₃ 前, 未检测出任何 EPR 信号。通入 O₃ 后, 在水溶液体系检测到了来自于 DMPO·OH 自旋加合物、4 个强度比为 1 : 2 : 2 : 1 的 EPR 信号, 证实了体系中·OH 的存在^[22]。同时在 Cu(II)-EDTA 甲醇体系中检测到了 DMPO·O₂ 自旋加合物的 6 个特征 ESR 峰, 证实了·O₂ 的存在, 尽管它的氧化还原电位仅有 0.57 eV (·O₂/O₂), 但它是重要的自由基链

式反应中间体, 可以通过与 O₃ 的电子转移进一步生成·OH, 如式(1)~(3)所示^[23]。此外, 在 TEMP 水溶液体系也检测到了 TEMP-¹O₂ 的特征三重峰 EPR 信号, 验证了¹O₂ 的存在。综上, EPR 结果证实了原位生成产物可催化 O₃ 产生·OH、·O₂ 和¹O₂。



2.4.2 淬灭实验

由于·OH 具有更高的氧化还原电位以及无选

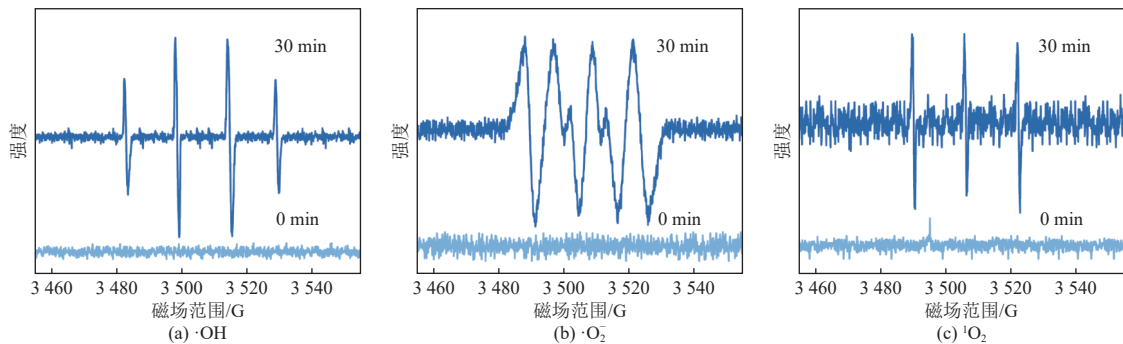


图 13 活性氧物种的鉴定

Fig. 13 Identification of reactive oxygen species

择性,因此它是降解及矿化有机配体 EDTA 的主要活性自由基。采用 TBA 作为·OH 的淬灭剂,探究其在降解 EDTA 中的作用及贡献,结果如图 14 所示。发现 TBA 存在下,EDTA 去除受到一定程度的抑制,从 100.0% 降至 57.7%,证明·OH 参与了 EDTA 的降解。此外,TBA 淬灭·OH 后依然具有较佳的 EDTA 去除率,说明 O₃ 本身对 EDTA

也具备良好的去除能力,这与前文中单独使用 O₃ 所表现的良好 TOC 去除率相符。

2.4.3 Cu(II)-EDTA 的降解路径

采用 LC-MS 分析鉴定 Cu(II)-EDTA 去除过程中的中间产物^[24-25],结果如图 15 所示。检测到的中间体包括但不限于 Fe-EDTA、Fe-ED3A、Fe-ED2A、Fe-IMDA、IMDA、Fe-NTA、NTA 以及甘氨酸。

基于以上中间产物分析结果,可能存在的降解途径如图 16 所示。首先,加入 FHC 后,Cu(II)-EDTA 被还原能力更强的 FHC 破络,形成 Fe-EDTA,铜释放后快速沉淀,部分被还原成 Cu₂O。通入 O₃ 后,由于—N—(CH₂-COOH)₂ 中的 N—C 键被·OH 和 O₃ 攻击,进而 Fe-EDTA 发生连续脱羧,形成 Fe-ED3A、Fe-ED2A 和甘氨酸。而 Fe-ED3A 中—N—CH₂—CH₂—N—的 C—N 键被进一步氧化破坏生成 Fe-NTA 和 NTA。随后,Fe-NTA 和 NTA 上的乙酸基团发生取代,形成 Fe-IMDA 和 IMDA。结合前文的 TOC 降解结果,IMDA、NTA 等小分子有机物被 O₃ 和·OH 最终被矿化为 CO₂ 和 H₂O。

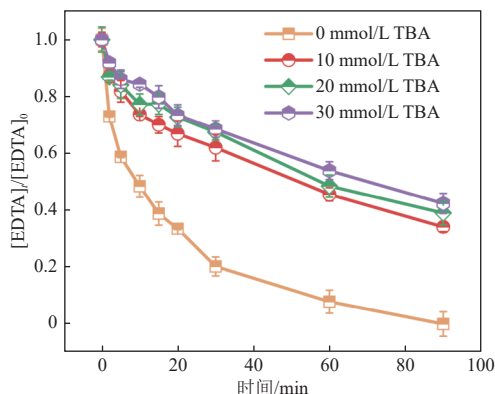


图 14 不同浓度 TBA 对 FHC 耦合 O₃ 处理 Cu(II)-EDTA 的影响

Fig. 14 Effect of different concentrations of TBA on total EDTA removal by FHC and ozone

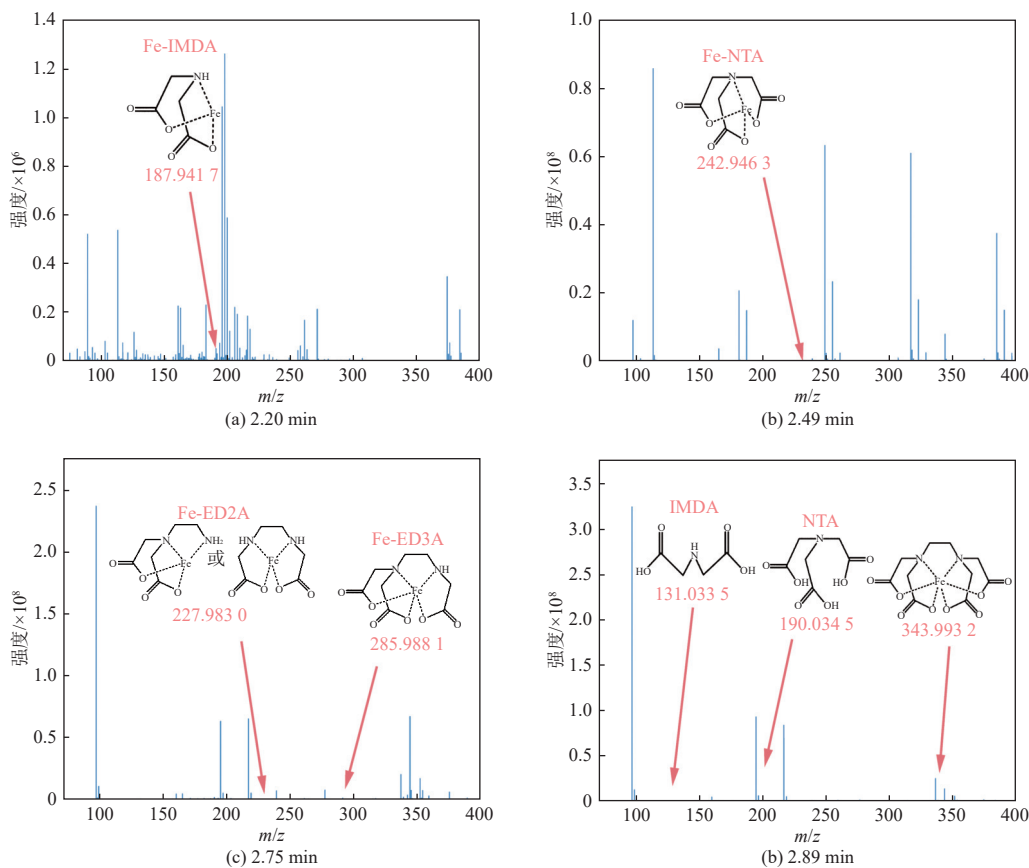


图 15 LC-MS 分析结果

Fig. 15 Results of LC-MS analysis

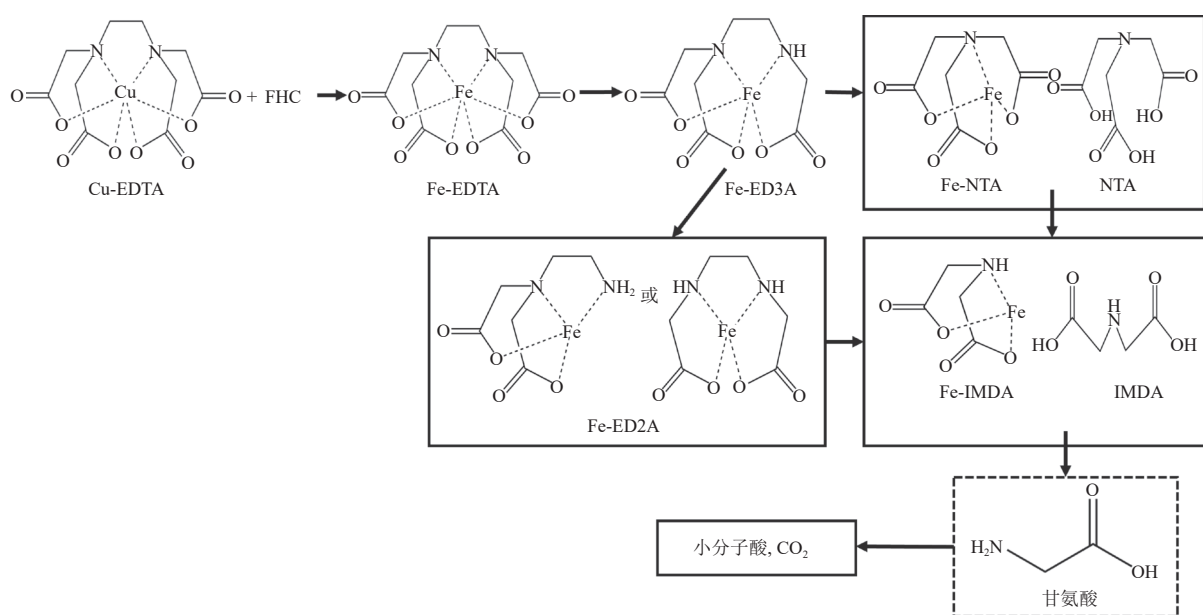

 图 16 FHC 耦合 O_3 处理 Cu(II)-EDTA 的降解路径

Fig. 16 Degradation pathways of Cu(II)-EDTA by FHC and ozone

3 结 论

由于难以生物处理, 重金属-有机络合物废水一直是我国工业废水治理的挑战之一。该工作提出采用 FHC 破络 Cu(II)-EDTA, 并利用原位生成的 $CuFe_2O_4$ 、 Cu_2O 等活性金属催化 O_3 生成 $\cdot OH$, 促进有机配体的完全矿化, 最终实现重金属和有机配体同步完全去除。

在工艺性能及特点方面, 当 FHC 的 $[Fe^{2+}]$: $[OH^-]$ 配比为 1:3.0, 投加量为 2 mmol/L, O_3 剂量为 10 mg/min 时, 可在 60 min 内将 0.2 mmol/L Cu(II)-EDTA 中的铜和有机配体完全去除, 也无残留铁存在, 突出绿色高效的特点。从技术经济性考虑, 建议优先通过提高 FHC 中 $[OH^-]$ 的比例, 而非 FHC 投加量来确保 Cu(II)-EDTA 的破络去除效果。此外, 该系统不受 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等水体中常见阴离子的影响, 但会受到 HPO_4^{2-} 的抑制作用, 总体上抗环境干扰性良好。破络后原位生成的 $CuFe_2O_4$ 、 Cu_2O 以及 O_3 催化氧化后形成的 Fe_3O_4 均具有磁性, 便于后续的分选回收, 具备良好的工程应用前景。

在去除机理方面, EPR 结果证实了原位生成产物可催化 O_3 产生 $\cdot OH$ 、 1O_2 和 $\cdot O_2^-$ 。淬灭结果表明, 加入 TBA 后 EDTA 去除受到一定程度的抑制, 去除率从 100.0% 降至 57.7%, 证明 $\cdot OH$ 参与了 EDTA 降解。基于 LC-MS 的分析结果, 证明了 FHC 破络 Cu(II)-EDTA 形成 Fe-EDTA, 通入

O_3 后, Fe-EDTA 中的 N—C 键被 $\cdot OH$ 和 O_3 破坏, 连续脱羧形成 Fe-ED3A、Fe-ED2A、甘氨酸、Fe-NTA 和 NTA 等中间产物, 或进一步通过乙酰基团取代形成 Fe-IMDA 和 IMDA, 并最终矿化为 CO_2 和 H_2O 。

综上, 该工艺技术通过构建 FHC 还原破络协同催化臭氧氧化的新体系, 提供解决重金属的破络难题和有机物的高效矿化的新策略。利用 FHC 独特的还原破络机制, 还原络合态重金属, 并原位形成后续可以催化 O_3 氧化的催化剂, 实现重金属和有机物的同步深度去除, 推进绿色治理技术创新和应用, 有望成为重金属-有机络合物废水治理的重要技术选择。

参考文献 (References):

- [1] YE Yuxuan, SHAN Chao, ZHANG Xiaolin, et al. Water decontamination from Cr(III)-organic complexes based on pyrite/ H_2O_2 : Performance, mechanism, and validation[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(18): 10657-10664.
- [2] FRANCIS A J, DODGE C J, GILLOW J B. Biodegradation of metal citrate complexes and implications for toxic-metal mobility[J]. Nature, 1992, 356: 140-142.
- [3] LI Jiayi, MA Jinxing, DAI Ruobin, et al. Self-enhanced decomplexation of Cu-organic complexes and Cu recovery from wastewaters using an electrochemical membrane filtration system[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(1): 655-664.
- [4] YUAN Yuan, ZHAO Wei, LIU Zicheng, et al. Low-

- Fe(III) driven UV/Air process for enhanced recovery of heavy metals from EDTA complexed system[J]. *Water Research*, 2020, 171: 115375.
- [5] HU Shiwen, LIU Tongxu, YANG Yang, et al. Cysteine induced cascade electron transfer by forming a unique ternary complex with Fe(II) on goethite[J]. *Chemical Geology*, 2021, 584: 120561.
- [6] CHEN Yiling, DONG Hao, ZHANG Huichun. Experimental and computational evidence for the reduction mechanisms of aromatic *N*-oxides by aqueous Fe^{II}-tiron complex[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(1): 249-258.
- [7] TANG Cheng, JIAO Yan, SHI Bingyang, et al. Coordination tunes selectivity: Two-electron oxygen reduction on high-loading molybdenum single-atom catalysts[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2020, 59(23): 9171-9176.
- [8] HE Hongping, WU Deli, ZHAO Linghui, et al. Sequestration of chelated copper by structural Fe(II): Reductive de complexation and transformation of Cu(II)-EDTA[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 309: 116-125.
- [9] LIN Xiaoqing, MA Canming, WU Deli. New insight into the enhanced ozonation of malodorous compounds by Cu(II): Inhibiting the formation of free radicals to promote ozone utilization[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 443: 130190.
- [10] JIA Qianqian, DENG Jia, ZHANG Xuejie, et al. Hydroxyl groups bridge the electron transfer from Fe(II) to carbon tetrachloride[J]. *Water Research*, 2022, 221: 118791.
- [11] LI Meiqi, CHEN Na, SHANG Huan, et al. An electrochemical strategy for simultaneous heavy metal complexes wastewater treatment and resource recovery[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(15): 10945-10953.
- [12] HUANG Xianfeng, XU You, SHAN Chao, et al. Coupled Cu(II)-EDTA degradation and Cu(II) removal from acidic wastewater by ozonation: Performance, products and pathways[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 299: 23-29.
- [13] JI Jiahui, YAN Qingyun, YIN Pengcheng, et al. Defects on CoS_{2-x}: Tuning redox reactions for sustainable degradation of organic pollutants[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2021, 60(6): 2903-2908.
- [14] WAN Dong, WANG Haiyue, SHARMA V K, et al. Mechanistic investigation of enhanced photoreactivity of dissolved organic matter after chlorination[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(13): 8937-8946.
- [15] INOUE K, SHINODA K, SUZUKI S, et al. Reduction of copper ions in green rust suspension and oxidation of green rust containing metallic copper[J]. *Materials Transactions*, 2008, 49(9): 1941-1946.
- [16] YA V, CHEN Y H, CHOU Y H, et al. Complete Cu removal through Fe(II) mediated decoupling of CuEDTA complexes from simulated industrial wastewater with simultaneous precipitation[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, 23: 101726.
- [17] LONG Jinlin, DONG Jingguo, WANG Xuxu, et al. Photochemical synthesis of submicron- and nano-scale Cu₂O particles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 333(2): 791-799.
- [18] MAITHREEPALA R A, DOONG R A. Enhanced dechlorination of chlorinated methanes and ethenes by chloride green rust in the presence of copper(II) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(11): 4082-4090.
- [19] HE Sitong, LI Tengfei, ZHANG Lan, et al. Highly effective photocatalytic de complexation of Cu-EDTA by MIL-53(Fe): Highlight the important roles of Fe[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 424: 130515.
- [20] ZHANG Lanhe, LI Yiran, GUO Jingbo, et al. Catalytic ozonation mechanisms of Norfloxacin using Cu-CuFe₂O₄[J]. *Environmental Research*, 2023, 216(Pt 1): 114521.
- [21] HE Hongping, LIU Ying, WU Deli, et al. Ozonation of dimethyl phthalate catalyzed by highly active CuO-Fe₃O₄ nanoparticles prepared with zero-valent iron as the innovative precursor[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 227: 73-82.
- [22] WANG Tiecheng, CAO Yang, QU Guangzhou, et al. Novel Cu(II)-EDTA de complexation by discharge plasma oxidation and coupled Cu removal by alkaline precipitation: Underneath mechanisms[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(14): 7884-7891.
- [23] GUO Yang, YU Gang, VON GUNTEN U, et al. Evaluation of the role of superoxide radical as chain carrier for the formation of hydroxyl radical during ozonation[J]. *Water Research*, 2023, 242: 120158.
- [24] XIE Shiwei, SHAO Wei, ZHAN Hui, et al. Cu(II)-EDTA removal by a two-step Fe(0) electrocoagulation in near natural water: Sequent transformation and oxidation of EDTA complexes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 392: 122473.
- [25] ZHANG Yuhang, LI Donglei, SHE Liang, et al. Ball-milled zero-valent iron with formic acid for effectively removing Cu(II)-EDTA accomplished by EDTA ligands oxidative degradation and Cu(II) removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 465: 133009.